

Bibliographic Information

Separation of m-dichlorobenzene. Kiba, Tomohito; Arimoto, Shuichi; Sakumoto, Seiichi; Nishida, Takeshi. (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1978), 3 pp. CODEN: JKXXAF JP 53044528 19780421 Showa. Patent written in Japanese. Application: JP 76-119027 19761005. CAN 89:75309 AN 1978:475309 CAPLUS (Copyright 2003 ACS on SciFinder (R))

Patent Family Information

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application</u>
<u>No.</u>	<u>Date</u>		
JP 53044528	A2	19780421	JP
1976-119027	19761005		
JP 57004614	B4	19820127	

Priority Application

JP 1976-119027	19761005
----------------	----------

Abstract

m-Cl₂C₆H₄ was sepd. from Cl₂C₆H₄ mixts. by sulfonation with 70-100 wt.% H₂SO₄, removal of unreacted materials, and hydrolysis with 50-90 wt.% H₂SO₄ under pressures. Thus, 147 g a Cl₂C₆H₄ mixt. contg. 67% m- and 33% p-Cl₂C₆H₄ was heated with 691 g 95% H₂SO₄ for 5 h at 100°, pptd. p-Cl₂C₆H₄ was removed, the remaining H₂SO₄ layer was washed with hexane, 207 g H₂O was added, and the mixt. was autoclaved 6 h at 180° to give 95.3% m-Cl₂C₆H₄ (purity 99.2%).

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開
昭53—44528

⑤Int. Cl.²
C 07 C 25/04
C 07 C 17/38 //
C 07 C 143/40

識別記号

⑥日本分類
16 C 21

庁内整理番号
7330—43

④公開 昭和53年(1978)4月21日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭m-ジハロゲン化ベンゼンの分離方法

⑯特 願 昭51—119027

⑰出 願 昭51(1976)10月5日

⑱発 明 者 木場友人
大牟田市上白川町2丁目308番地
同 有本州一
大牟田市浄真町117番地

⑲発 明 者 作本誠一

同 大牟田市馬場町111番地
西田武士
福岡県三池郡高田町濃施265番地
⑳出 願 人 三井東圧化学株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

明 細 書

1. 発明の名称

m-ジハロゲン化ベンゼンの分離方法

2. 特許請求の範囲

1. m-ジハロゲン化ベンゼンを含むハロゲン化ベンゼン混合物を不活性溶媒の存在または不存在下、濃度70～100多(重量)の硫酸でスルホン化し未反応物を分離後硫酸濃度50～90多(重量)で加圧下に加水分解することを特徴とするm-ジハロゲン化ベンゼンの分離方法

2. ハロゲン化ベンゼン混合物がジクロロベンゼン異性体混合物である特許請求の範囲第1項の方法

3. 発明の詳細な説明

本発明はm-ジハロゲン化ベンゼンを含むハロゲン化ベンゼン混合物からm-ジハロゲン化ベンゼンを分離する方法に関する。さらに詳しくはm-ジハロゲン化混合物を含むハロゲン化ベンゼン混合物を濃度100多以下の硫酸でスルホン化し未反応物を分離後加圧下に加水分解してm-ジハロゲン化ベンゼンを分離する方法に関する。

一般にベンゼンのハロゲン置換体例えばモノクロロベンゼン、ジクロロベンゼンおよびトリクロロベンゼンまたはそれ以上のポリクロロベンゼンの混合物は蒸留によつて分離することが可能であるが、ジクロロベンゼン異性体の分離、特にm-異性体とp-異性体との分離は沸点差が小さく通常の蒸留によつては困難である。

また縮合化による分離法は得られるm-ジクロロベンゼンの純度が不十分であり、実用化し難い。分子篩を使用する技術も分子篩の再生の困難さとその高価格のため工業的にはほとんど満足ゆくものではない。ジクロロベンゼンを臭素化し、ついで未反応のp-ジクロロベンゼンを蒸留で分離したのち、脱臭素化して高純度m-ジクロロベンゼンを得る方法もあるが工程の複雑さと臭素化剤が高価であることから経済性に乏しい。又最近抽出蒸留による分離法が知られる様になつたが、抽出溶剤として具備すべき特性、すなわち分離能、安定性、安全性、価格などを全て満足する溶剤は見い出されておらず、工業的技術としては不十分

で、実用化は難しい。

一方発酵醗酵により0℃でスルホン化し、希釈して加水分解することによりm-ジクロロベンゼンを得る方法も知られているが、スルホン化剤である発酵醗酵が高価であり、しかも発酵醗酵の再生利用が容易でなく非経済的である。又通常の加水分解では温度、醗酵濃度など条件を最適としてもm-ジクロロベンゼンの回収率が低くタール状物の発生が多いなど問題がある。

本発明者らはこれらの点について種々検討を重ねた結果、濃度100多以下の醗酵でスルホン化することによりp-ジクロロベンゼンが反応することなく、m-ジクロロベンゼンはほぼ定量的にスルホン化され、その後加圧下で加水分解することによりm-ジクロロベンゼンのみ極めて収率よく加水分解され、高純度のm-ジクロロベンゼンを得ることが出来ることを見出し、本発明をすに到つた。

本発明方法の適用対象物としてはm-およびp-ジ置換体のほかにもモノ置換体、o-ジ置換体、

トリ-およびそれ以上の置換体が存在していてもよいが、これらはあらかじめ蒸留によつて分離しておく方が得策である。

モノ置換体、o-ジ置換体、およびトリ-またはそれ以上の置換体のうちある異性体は本発明の方法のスルホン化反応においてスルホン化を受け、o-ジ体およびトリ-またはそれ以上の置換体の一部の異性体は加水分解反応により脱スルホン化せず、モノ置換体は脱スルホン化してm-ジ置換体と共に遊離してくることがあるが、これは前記の通り蒸留により簡単にm-ジ置換体から分離することが出来る。

またスルホン化反応はニトロベンゼン、アセトニトリル等のような不活性溶媒の存在下に行なうことも出来る。スルホン化に使用する醗酵は濃度70～100多、好ましくは90～98多、使用量はm-ジ置換体（及び他のスルホン化を受けるヘロゲン化ベンゼンが共存する場合はそれらの合計）に対し3～15倍モル好ましくは10倍モル前後が適量である。

スルホン化反応の温度及び時間は上記およびこれらの条件によつて適宜決定されるが、一般的には50～150℃好ましくは100℃前後で3～10時間反応させることにより達成される。

スルホン化反応終了後未反応の醗酵を分離して、少量の溶媒、例えばローヘキサンなどで醗酵層を洗浄する。

洗浄後の醗酵層は水を添加して醗酵濃度を50～90多、好ましくは70～80多に調整したのち、加圧下で加水分解する。分解温度、時間は各々150～220℃、3～10時間、好ましくは180～200℃、5～6時間が適量である。

加水分解後冷却して遊離したm-ジ置換体と分離し、ついで少量の水で洗浄後、乾燥する。必要であれば蒸留を行なう。

この様にして得られるm-ジ置換体の純度は通常98多以上である。

加水分解後の醗酵液は再生して所定濃度まで調整後スルホン化に供し、再利用する。

本発明方法によれば経済上、安全衛生上また

量上等各点で有利な100多濃度以下の醗酵を使用し、一方加水分解後の醗酵液は繰り返し使用が容易にでき、コストの大幅低減が可能となつた。又加圧下で加水分解することにより、メタジ置換体の回収率がほとんど理論値に近くタール生成などの現象がなく、目的物の品質が極めて良好である。

次に本発明を実施例をもつて具体的に説明する。しかしながら本発明が実施例のみに制約されるものでないことは言うまでもない。

実施例1

m-ジクロロベンゼン67多、p-ジクロロベンゼン33多からなる混合ジクロロベンゼン147多に95多醗酵691多を加えて100℃で5時間加熱、攪拌しスルホン化した。その後、反応液を常温まで冷却し、析出してくるp-ジクロロベンゼンを分離した。p-ジクロロベンゼンは少量の水で洗浄後、減圧脱水し乾燥した。純度98.7多のp-ジクロロベンゼン48.8多が得られた。（収率92.3多）

硫酸層はローヘキサンで数回洗浄後、120℃で5分間真空通気し残存するローヘキサン、p-ジクロロベンゼン除去した。ついで水207gを加えて振盪したのち、ガラス製封管に充填した。

封管はオートクレーブ内で180℃で6時間加熱、攪拌し加水分解した。冷却後、封管から内物を取り出し、m-ジクロロベンゼンを硫酸層から分離し、水洗、乾燥した。この様にして純度99.2%のm-ジクロロベンゼン95.3gが得られた(収率96.0%)。

加水分解後の硫酸層は9.5%まで再生、上記同様にスルホン化に供した。以後、同様な操作を行なつて得られたm-ジクロロベンゼンの純度、収率とも上記結果とはほぼ一致した。

実施例2

o-ジクロロベンゼン10g、m-ジクロロベンゼン60g、p-ジクロロベンゼン30gからなる混合ジクロロベンゼン147gと9.5%硫酸74.3gとの混合物を120℃で6時間加熱、攪拌してスルホン化した。以下実施例1と同様に操

特開昭53-44528 5)
作したのち、硫酸層に水165gを加え170℃、7時間加熱、攪拌して加水分解し、以下実施例1と同様に処理して純度98.1%のm-ジクロロベンゼン84.5gを得た(収率94%)。

実施例3

実施例2と同様に混合ジクロロベンゼン147gをニトロベンゼン370gに溶解した後、9.8%硫酸900gを加え130℃で8時間加熱、攪拌してスルホン化した。冷却後水320gを加え、有機層を分離したのち実施例1と同様に通気して残存するニトロベンゼン、p-ジクロロベンゼンを除去し、180℃で6時間加水分解した。

以下実施例1と同様に処理して純度98.3%のm-ジクロロベンゼン85.3gを得た(収率95.1%)。

特許出願人 三井東圧化学株式会社